



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年11月24日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第332588号

出 願 人

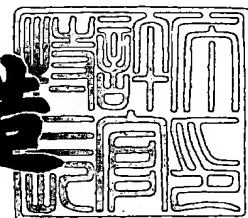
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3082368

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007106

【提出日】 平成11年11月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/66
C07B301/10

【発明の名称】 触媒担体ならびにその製法、当該担体を用いてなる酸化エチレン製造用触媒、および当該触媒による酸化エチレンの製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 - 1 株式会社日本触媒内

【氏名】 島 昌秀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 - 1 株式会社日本触媒内

【氏名】 高田 旬

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担体ならびにその製法、当該担体を用いてなる酸化エチレン製造用触媒、および当該触媒による酸化エチレンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム、ケイ素、およびチタンを含み、その合計含有量がそれぞれ Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 の酸化物換算で少なくとも 99 重量%であり、かつ $pK_a + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈することを特徴とする触媒担体

【請求項 2】 アルミニウム化合物、ケイ素化合物、およびチタン化合物を含む混合物を、 $1000^{\circ}C$ 以上 $2000^{\circ}C$ 以下で焼成することを特徴とする請求項 1 記載の触媒担体の製造方法

【請求項 3】 請求項 1 に記載の担体に、銀成分と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を担持し、この後熱処理してなる酸化エチレン製造用触媒

【請求項 4】 担持工程後の熱処理を 2 段階以上で行うことを特徴とする請求項 3 の触媒製造方法

【請求項 5】 請求項 3 の触媒を用いてエチレンを気相酸化することを特徴とする酸化エチレンの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の組成で、かつ特異な酸点を発現する触媒担体ならびにその製法、この担体に銀成分を担持し、この後熱処理してなる酸化エチレン製造用触媒、およびこの触媒を用いた酸化エチレンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エチレンを気相酸化して酸化エチレンを製造する際に用いる酸化エチレン製造用触媒およびその担体について従来から数多くの文献が紹介されている。

【0003】

例えば、特開昭 5 5 - 1 4 5 6 7 7 号公報には、アルミナ、シリカ及びチタニアの合計含有量が 9 9 重量%以上であり、周期表の V a、VI a、VII a、VIII、I b、II b の各族の金属含有量が金属酸化物合計量として 0. 1 重量%未満であり、かつ p K a が + 4. 8 のメチルレッドにより酸性色を呈しない非酸性担体に銀及び必要に応じてさらにアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分を担持してなる銀触媒を使用することを特徴とする酸化エチレンの製造方法について開示している。特開昭 6 3 - 1 1 6 7 4 3 号公報には、主として α -アルミナよりなり、特定の表面積、吸水率、平均細孔径、シリカ含量、およびナトリウム含量を持ち、p K a + 4. 8 の指示薬によって検知しうる酸性を示す担体について開示されている。

【0 0 0 4】

特開昭 6 2 - 4 4 4 4 号公報には、アルミニウム化合物と周期律表第 I A 属金属の塩とを混合し、焼成することで不純物の少ない担体を得られ、この担体を用いた触媒は安定性に優れていることが記載されている。特開平 4 - 3 6 3 1 3 9 号公報には、 α -アルミナに周期律表 I I I a - V I I a および I I I b - V b 族の第 4、5 および 6 周期の元素を含む担体が開示され、この担体を用いた触媒は高選択性、高寿命であることが記載されている。また、特開平 6 - 4 7 2 7 8 号公報には、高純度 α -アルミナ、アルカリ土類金属酸化物、ケイ素酸化物および酸化ジルコニウムを含む担体、およびこの担体を用いた触媒は高初期選択率、長期寿命であることが記載されている。

【0 0 0 5】

本出願人も、 α -アルミナの表面に非晶質シリカの被覆層を設けた担体に触媒成分として銀とセシウムとを担持した酸化エチレン製造用触媒（特開平 2 - 1 9 4 8 3 9 号公報）、および α -アルミナの表面に非晶質シリカ-アルミナの被覆層を設け、この担体に触媒成分として銀とセシウムとを担持した酸化エチレン製造用触媒（特開平 5 - 3 2 9 3 6 8 号公報）を提案している。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開平 2 - 1 9 4 8 3 9 号および特開平 5 - 3 2 9 3 6 8 号各公報に記載

の触媒は触媒性能に優れ、工業的に十分満足し得るものである。しかし、酸化エチレンの生産規模は大きく、選択率が僅か 1 % 向上するだけでも、原料エチレンを著しく節約できるので、より優れた触媒性能を有する酸化エチレン製造用触媒を開発することが望ましい。

【0007】

かくして、本発明の目的は、触媒性能、すなわち活性、選択率および寿命に優れた酸化エチレン製造用触媒を調製することを可能とする酸化エチレン製造用触媒の担体、この担体を用いて得られる、優れた触媒性能を有する酸化エチレン製造用触媒、およびこの触媒を用いた酸化エチレンの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、アルミニウム、ケイ素、およびチタンを含み、その合計含有量がそれぞれ Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 の酸化物換算で少なくとも 99 重量%であり、かつ $pK_a + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈する担体に銀成分と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を担持することにより、優れた触媒性能を有する酸化エチレン製造用触媒が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、アルミニウム、ケイ素、およびチタンを含み、その合計含有量が酸化物換算で少なくとも 99 重量%であり、かつ $pK_a + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈する酸化エチレン製造用触媒の担体をベースとし、これが酸化エチレン製造用触媒に好適に用いられることを見出したものである。

【0010】

また、本発明は、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、およびチタン化合物を少なくとも 1000℃ 以上 2000℃ 以下で焼成することにより上記特性を賦与された担体の製造方法をベースとするものである。

【0 0 1 1】

また、本発明は、上記担体に銀成分と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を担持し、この後熱処理してなる酸化エチレン製造用触媒である。

【0 0 1 2】

また、本発明は、上記担持工程の後の熱処理を2段階以上で行うことを特徴とする上記触媒の製造方法である。

【0 0 1 3】

また、本発明は、上記触媒を用いてエチレンを気相酸化することを特徴とする酸化エチレンの製造方法である。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるアルミニウム化合物は、 α -アルミナ、 γ -アルミナなどが挙げられるが α -アルミナが好適である。 α -アルミナそれ自体には特に制限はなく、一般に α -アルミナとして用いられているものであればいずれも使用することができるが、特にその1 kg当りのアルカリ金属含量が1~70ミリモル (mmol) (本発明では1~70 mmol/kg (α -アルミナ) と表示する) の範囲にあるものが好ましい。また、完成担体中に99.5重量%より多くアルミナが存在すると酸点が発現しにくくなるため、アルミナ含量は Al₂O₃換算で、完成担体中70.0~99.5重量%、好ましくは80.0~99.0重量%、より好ましくは90.0~98.5重量%である。

【0 0 1 5】

本発明で用いる α -アルミナとしては、アルミナ結晶径 (平均一次粒子径) が0.1~5 μ m、粒子径 (平均二次粒子径) が50~100 μ mが好適であり、あるいは更にBET比表面積が1~4 m²/gであるものが、その上更に1700℃-2 hr焼成による線収縮率が12~20%のものが好適に用いられる。なお、「1700℃-2 hr焼成による線収縮率」とは、 α -アルミナを α 結晶 (一次粒子) の大きさまで粉碎した試料を1 ton/cm²の圧力で成形し、この成形体を1700℃で2時間焼成したときの線収縮率を意味する。

【0016】

本発明の担体は、上記低アルカリ α -アルミナにチタン化合物、ケイ素化合物を加え、さらには通常、有機結合剤、気孔形成剤、水を加えてよく混合したものを、1000～2000℃の範囲の温度で焼成して得られるものである。この焼成操作により α -アルミナの外表面およびその気孔の内表面上に非晶質シリカーチタニアの被覆層が形成されているものと考えられる。

【0017】

本発明の特徴の一つは、このような非晶質シリカーチタニアの被覆層を設ける点にあり、この被覆層に起因すると考えられる強い酸点が発現している点にある。酸強度は、昭和41年4月26日初版の産業図書株式会社発行の田部浩三、竹下常一、共著による「酸塩基触媒」161頁以降に記載されている方法で簡便に測定できるが、本発明の担体は、アルミニウム、ケイ素、チタンを含み、かつアルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)としての、その合計含有量が少なくとも99重量%の組成で、 $\text{pK}_a + 4.8$ の指示薬を呈色するものとして特徴付けられる。さらには、その組成・調製条件を制御することにより、 $\text{pK}_a + 4.0$ の指示薬、 $\text{pK}_a + 3.3$ の指示薬、 $\text{pK}_a + 2.0$ の指示薬、さらには $\text{pK}_a - 3.0$ の指示薬を呈色する担体を調製することが可能であり、これらの物性を具有したものは、酸化エチレンの製造用触媒の担体として好適である。

【0018】

本発明実施上使用されるチタン化合物としては、後述のケイ素化合物とともに焼成することによりシリカーチタニアの非晶質層を形成し得るものであればいずれも使用することができる。その代表例としては、チタン水和物、チタン酸化物（アナターゼ、ルチルまたはアモルファス）などを挙げることができる。これらは単独でも、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、合成品でも、あるいは天然物であってもよい。チタン化合物の形態についても特に制限はなく、粉体、ゾル、水溶液などの任意の形態で添加することができる。チタン化合物が粉体の場合、1～300nm、好ましくは1～20nmの範囲の粒径を有するものが好適に用いられる。これらチタン化合物のなかでも、1～300nm

、好ましくは1～20 nmの粒径を有するコロイド状のチタニアが好適に用いられる。このコロイド状のチタニアはチタニアゾルとして用いるのが分散の容易さから好ましい。このチタニアゾルはチタン塩を加水分解する方法、チタン塩水溶液をアルカリで中和して一旦ゲルとした後、解膠する方法などによって得ることができる。

【0019】

上記ケイ素化合物としては、チタン化合物とともに焼成することにより、シリカ-チタニアの非晶質層を形成し得るものであればいずれも使用することができる。その代表例としては、シリカ、長石、粘土、窒化ケイ素、炭化ケイ素、シラン、ケイ酸塩などを挙げることができる。そのほか、シリカ-アルミナ、ムライトなどのアルミノケイ酸塩なども用いることができる。これらは単独でも、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、合成品でも、天然物でもよい。ケイ素化合物の形態についても特に制限はなく、粉体、ゾル、溶液などのいずれの形態で添加してもよい。これらケイ素化合物が粉体の場合、1～300 nm、好ましくは1～20 nmの粒径を有するケイ素化合物が好適に用いられる。これらケイ素化合物のなかでも、1～300 nm、好ましくは1～20 nmの粒径を有するコロイド状のシリカが好適に用いられる。このコロイド状のシリカは水溶液として用いるのが分散の容易さから好ましい。コロイド状のシリカは、ケイ酸ソーダ水溶液を酸で中和して一旦ゲルとした後、解膠する方法、ケイ酸ソーダ水溶液をイオン交換により脱ソーダ化する方法によって得ることができる。

【0020】

上記有機結合剤としては、酸化エチレン製造用触媒の担体の調製に一般に用いられている有機結合剤を用いることができる。その代表例としては、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、コーンスターチなどを挙げることができる。これらのうち、メチルセルロースおよびコーンスターチが焼成操作後の灰分が少ないので好適に用いられる。

【0021】

本発明の担体中のケイ素含量は、担体1 kg 当り0.01～2 molである（

本発明では $0.01 \sim 2 \text{ mol/kg}$ (担体) と表示する)。ケイ素含量が 0.01 mol/kg (担体) より少なかったり、あるいは 2 mol/kg (担体) を超えると酸化エチレン選択率が低下して本発明の目的を達成することができない。担体中のケイ素含量は、好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ mol/kg}$ (担体)、より好ましくは $0.2 \sim 0.5 \text{ mol/kg}$ (担体) である。

【0022】

チタン含量は、担体 1 kg 当り $0.01 \sim 10 \text{ mol}$ である (本発明では $0.01 \sim 10 \text{ mol/kg}$ (担体) と表示する)。チタン含量が 0.01 mol/kg (担体) より少なかったり、あるいは 10 mol/kg (担体) を超えると酸化エチレン選択率が低下して本発明の目的を達成することができない。担体中のチタン含量は、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ mol/kg}$ (担体)、より好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ mol/kg}$ (担体) である。

【0023】

当該担体中のケイ素含量、チタン含量は蛍光X線分析による組成分析結果から算出することができる。

【0024】

本発明の新規担体を調製する際の、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物の使用量については、当該担体中のアルミニウム、ケイ素およびチタンの含量が上記範囲内となるように適宜決定すればよいが、 Ti/Si 比が $0.005 \sim 20$ 、好ましくは 0.5 から 10 、より好ましくは $3 \sim 6$ となるようにするのが好ましい。有機結合剤の使用量については特に制限はなく適宜最適量を選ぶことができる。

【0025】

本発明の担体の調製方法は、特に限定されないが、一例を挙げれば、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、チタン化合物、および有機結合剤を混合し、成形した後、 $1000 \sim 2000^\circ\text{C}$ の温度で焼成すればよい。具体的には、例えば、 α -アルミナに、ケイ素化合物、チタン化合物、および有機結合剤を添加し、さらに必要に応じて水を加えてニーダなどの混練機を用いて十分に混合した後、押出成形、造粒、乾燥し、 $1000 \sim 2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$

、より好ましくは1300～1600℃の温度で焼成する。上記押出成形は湿式でも乾式でもよいが、通常、湿式の押出成形を行う。また、上記乾燥は、通常、80～900℃の範囲の温度で行うが、省略してもよい。

【0026】

なお、有機結合剤とともに、桃、杏、クルミなどの殻、種子などを均一粒径に揃えたもの、あるいは粒子径が均一で焼成により消失する物質などを気孔形成剤として一緒に用いてもよい。

【0027】

本発明の担体の形状には特に制限はなく、通常、球状、ペレット状、リング状などの粒状で用いられる。また、その大きさについては、その平均相当直径は、通常、3～20mmであり、好ましくは5～10mmである。

【0028】

本発明の担体の比表面積は、通常、0.03～10m²/gであり、好ましくは0.1～5m²/g、より好ましくは0.8～2m²/gである。比表面積が低すぎると焼結が過度に進行しているため十分な吸水率が得られず、触媒成分の担持が困難になり、逆に比表面積が高すぎると細孔径が小さくなり、生成物であるエチレンオキシドの逐次酸化が促進される。吸水率は、通常、10～70%であり、好ましくは20～60%、より好ましくは30～50%である。吸水率が低すぎると触媒成分の担持が困難になり、逆に高すぎると十分な圧壊強度が得られない。平均細孔径は、通常、0.1～5μmであり、好ましくは0.2～3μm、より好ましくは0.3～0.9μmである。平均細孔径が大きすぎると活性が低下し、逆に小さすぎるとガスの滞留により生成物である酸化エチレンの逐次酸化が促進される。気孔率は、通常、40～80%であり、好ましくは50～70%である。気孔率が低すぎると担体比重が過度に大きくなり、逆に高すぎると十分な圧壊強度が得られない。

【0029】

本発明の酸化エチレン製造用触媒は上記の担体を用いる点を除けば、酸化エチレン製造用触媒の調製に一般に用いられている方法にしたがって調製することができる。担体に担持する触媒成分は、銀単独でも、あるいは銀とセシウムなどの

反応促進剤との組み合わせでもよい。本発明の「銀成分を担持」するとは、銀単独のほかに、銀と反応促進剤とを担持する態様を包含する。

【0030】

具体的には、例えば、銀を形成させるための銀化合物単独、または銀化合物および銀錯体を形成するための錯化剤、もしくは更に必要に応じて用いる反応促進剤を含む水溶液を調製し、これに担体を含浸させた後、乾燥し、焼成する。この乾燥は空気、酸素ガス、または窒素などの不活性ガス雰囲気中で80～120℃の温度で行うのが好ましい。焼成は、空気、酸素ガス、または窒素などの不活性ガス雰囲気中で150～600℃の温度で行うのが好ましい。なお、この焼成は1段階または2段階以上で行ってもよい。中でも好ましくは、1段階目を空気雰囲気中で150～250℃で0.1～10時間、2段階目を空気雰囲気中で250～450℃で0.1～10時間処理したものが好適である。さらに好ましくは、3段階目を窒素、ヘリウム、アルゴンなどから選択される不活性ガス雰囲気中で450～700℃で0.1～10時間で処理したものが好ましい。

【0031】

上記銀化合物の代表例としては、硝酸銀、炭酸銀、シュウ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、ネオデカン酸銀などを挙げることができる。錯化剤の代表例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどを挙げることができる。反応促進剤の代表例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムのアルカリ金属、タリウム、硫黄、クロム、モリブデン、タングステンなどを挙げることができる。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0032】

本発明の酸化エチレン製造用触媒としては、触媒成分として銀とセシウムなどの反応促進剤とを担持したものが好ましい。銀の担持量は、触媒の重量基準で、通常、1～30重量%であり、好ましくは5～20重量%である。反応促進剤の担持量は、触媒の重量基準で、通常、0.001～1重量%、好ましくは0.01～0.5重量%、より好ましくは0.1～0.3重量%である。

【0033】

本発明のエチレンを気相酸化して酸化エチレンを製造する方法は、触媒として上記の酸化エチレン製造用触媒を用いる点を除けば、従来から一般に用いられている方法によって行うことができる。

【0034】

具体的には、例えば、エチレン0.5～40容量%、酸素3～10容量%、炭酸ガス5～30容量%、残部が窒素、アルゴン、水蒸気などの不活性ガス、メタン、エタンなどの低級炭化水素類からなり、さらに反応抑制剤としての二塩化エチレン、塩化ジフェニルなどのハロゲン化物を含む原料ガスを1000～30000 hr⁻¹ (STP)、好ましくは3000～8000 hr⁻¹ (STP) の空間速度、0.2～4 MPa、好ましくは1.5～4 MPaの圧力、180～300℃、好ましくは200～260℃の温度で上記の酸化エチレン製造用触媒に接触させる。

【0035】

【発明の効果】

本発明の担体を用いて得られる酸化エチレン製造用触媒は、触媒性能、特に選択率が一段と優れたものである。

【0036】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0037】

実施例1

α-アルミナ粉体A (アルミナ平均一次粒子径: 1 μm、アルミナ平均二次粒子径: 65 μm、BET比表面積: 2.2 m²/g、1700℃-2hr焼成による線収縮率: 15%、ナトリウム含量: 16 mmol/kg) 89.5重量部、粒径2～20 nmのシリカゾル (日産化学 (株) 製、スノーテックス-O) を0.5重量部 (SiO₂として)、チタニア粉末 (和光純薬工業 (株) 製) 10重量部、メチルセルロース6重量部およびコーンスターチ6重量部、クルミ殻 (100～170 μ) 30重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水4

0部を加えて十分混合した。この混合物をリング状に押出成形した後、造粒、乾燥し、1500℃で2時間焼成して担体(A)を得た。

【0038】

この担体は、シリカ含量が0.08mol/kg(担体)、チタン含量が1.3mol/kg(担体)、ナトリウム含量が14mmol/kg(担体)であり、Al₂O₃+SiO₂+TiO₂換算合計では99.9重量%であった。また、平均相当直径は8mm、BET比表面積は1.1m²/g、吸水率は41%、平均細孔径は0.7μm、そして気孔率は61%であった。酸強度測定では、pK_a+4.8の指示薬、pK_a+4.0の指示薬、pK_a+3.3の指示薬、pK_a+2.0の指示薬に酸性色を示した。

【0039】

上記のようにして得られた担体を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210gにシュウ酸銀57.3g、モノエタノールアミン38.6ml、水41.4mlおよび硝酸セシウム0.22gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに120℃で40分間乾燥した後、空気気流中で170℃で30分間、270℃で30分間、加熱して酸化エチレン製造用触媒(a)を得た。

【0040】

実施例2

実施例1で用いたのと同じα-アルミナ粉体Aを93重量部、以下同じくシリカゾルを1重量部(SiO₂として)、チタニア粉末6重量部、メチルセルロース6重量部およびコーンスターチ6重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1400℃で2時間焼成した担体(B)を得た。

【0041】

この担体(B)は、シリカ含有が0.15mol/kg(担体)、チタン含量が0.75mol/kg(担体)であり、Al₂O₃+SiO₂+TiO₂換算合計では99.9重量%であった。また、平均相当直径は8mm、BET比表面積は1.6m²/g、吸水率は45%、平均細孔径は0.8μm、そして気孔率は64%であった。酸強度測定では、pK_a+

4. 8の指示薬、 $pK_a + 4.0$ の指示薬、 $pK_a + 3.3$ の指示薬、 $pK_a + 2.0$ の指示薬に酸性色を示した。

【0042】

担体（B）を用いた以外は、実施例1と同様にして、酸化エチレン製造用触媒（b）を得た。

【0043】

実施例3

実施例1で用いたのと同じ α -アルミナ粉体Aを95重量部、以下同じくシリカゾル4重量部（ SiO_2 として）、チタニア粉末1重量部、メチルセルロース6重量部およびコーンスターチ6重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 $1550^\circ C$ で2時間焼成して担体（C）を得た。

【0044】

この担体（C）は、シリカ含量が 0.6 mol/kg （担体）、チタン含量が 0.13 mol/kg （担体）であり、 $Al_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$ 換算合計では99.9重量%であった。また、平均相当直径は8 mm、BET比表面積は $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率は38%、平均細孔径は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、そして気孔率は58%であった。酸強度測定では、 $pK_a + 4.8$ の指示薬、 $pK_a + 4.0$ の指示薬、 $pK_a + 3.3$ の指示薬、 $pK_a + 2.0$ の指示薬に酸性色を示した。

【0045】

担体（C）を用いた以外は、実施例1と同様にして、酸化エチレン製造用触媒（c）を得た。

【0046】

実施例4

α -アルミナ粉体B（アルミナ平均一次粒子径： $1\text{ }\mu\text{m}$ 、アルミナ平均二次粒子径： $65\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1700^\circ C - 2\text{ hr}$ 焼成による線収縮率：15%、ナトリウム含量： 16 mmol/kg ）を93重量部、以下同じくシリカゾルを1重量部（ SiO_2 として）、チタニア粉末4重量部、メチルセルロース6重量部およびコーンスターチ6重量部をニーダに投入し、十分

混合した後、さらに水 4 0 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1 6 0 0℃で 2 時間焼成した担体 (D) を得た。

【0 0 4 7】

この担体 (D) は、シリカ含量が 0.15mol/kg (担体)、チタン含量が 0.50mol/kg (担体) であり、 $Al_2O_3+SiO_2+TiO_2$ 換算合計では 99.9 重量%であった。また、平均相当直径は 8 mm、B E T 比表面積は 0. 6 m²/g、吸水率は 34%、平均細孔径は 0. 5 μm、そして気孔率は 5 6 % であった。酸強度測定では、p K a + 4. 8 の指示薬、p K a + 4. 0 の指示薬、p K a + 3. 3 の指示薬、p K a + 2. 0 の指示薬に酸性色を示した。

【0 0 4 8】

担体 (D) を純水で 3 回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体 2 1 0 g にシュウ酸銀 5 7. 3 g、モノエタノールアミン 3 8. 6 ml、水 4 1. 4 ml および硝酸セシウム 0. 8 1 g からなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに 1 2 0℃で 4 0 分間乾燥した後、空気気流中で 1 7 0℃で 3 0 分間、2 7 0℃で 3 0 分間、加熱し、さらに窒素気流中 6 5 0℃で 2 h 焼成して、酸化エチレン製造用触媒 (d) を得た。

【0 0 4 9】

比較例 1

実施例 1 で用いたのと同じ α-アルミナ粉体 A を 9 9. 6 重量部、以下同じくチタニア粉末 0. 4 重量部 (TiO₂として)、メチルセルロース 6 重量部およびコーンスターチ 6 重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水 4 0 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1 2 0 0℃で 2 時間焼成して担体 (E) を得た。

【0 0 5 0】

この担体の酸強度測定では、p K a + 4. 8 の指示薬、p K a + 4. 0 の指示薬、p K a + 3. 3 の指示薬、p K a + 2. 0 の指示薬のいずれにも酸性色を示さなかった。

【0 0 5 1】

担体 (E) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、酸化エチレン製造用触媒

(e) を得た。

【0052】

比較例 2

実施例 1 で用いたのと同じ α -アルミナ粉体 A を 97.5 重量部、以下同じくチタニア粉末 1 重量部 (TiO_2 として)、カルボキシメチルセルロース (Na_2O としての含有量 8 重量%) 12 重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水 40 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 1100°C で 2 時間焼成して担体 (F) を得た。

【0053】

この担体の酸強度測定では、 $\text{pK}_a + 4.8$ の指示薬、 $\text{pK}_a + 4.0$ の指示薬、 $\text{pK}_a + 3.3$ の指示薬、 $\text{pK}_a + 2.0$ の指示薬のいずれにも酸性色を示さなかった。

【0054】

担体 (F) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、酸化エチレン製造用触媒 (f) を得た。

【0055】

比較例 3

α -アルミナ粉体 C (アルミナ平均一次粒子径: $3.0\ \mu\text{m}$ 、平均平均二次粒子径: $100\ \mu\text{m}$ 、BET 比表面積: $0.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 1700°C - 2 hr 焼成による線収縮率: 13%、ナトリウム含量: $90\ \text{mmol/kg}$) を 99.9 重量部、実施例 1 で用いたのと同じシリカゾルを 0.1 重量部 (SiO_2 として)、メチルセルロース 6 重量部およびコーンスターチ 6 重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水 40 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 1700°C で 2 時間焼成して担体 (G) を得た。

【0056】

この担体は、シリカ含量が $0.02\ \text{mol/kg}$ (担体)、ナトリウム含量が $90\ \text{mmol/kg}$ (担体) であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 換算合計では 99.9 重量%であった。また、平均相当直径は $8\ \text{mm}$ 、BET 比表面積は $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 、吸水率は 32%、平均最高径は $0.6\ \mu\text{m}$ 、そして気孔率は 55%であった。酸強

度測定では、 $pK_a + 4.8$ の指示薬、 $pK_a + 4.0$ の指示薬、 $pK_a + 3.3$ の指示薬、 $pK_a + 2.0$ の指示薬のいずれにも酸性色を示さなかった。

【0057】

担体 (G) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、酸化エチレン製造用触媒 (g) を得た。

【0058】

実施例 4

触媒 (a) ~ (g) を各々粉碎し、600~850メッシュに篩分け、その1.2gを内径3mm、管長600mmのステンレス鋼製の反応管に充填し、これに下記条件下にてエチレンの気相酸化を行った。エチレン転化率が10%のときの酸化エチレン選択率および触媒層の反応温度を測定し、表1に示した。

【0059】

<反応条件>

空間速度：6150 hr⁻¹

反応圧力：2.1 MPa

原料ガス：エチレン20%、酸素7.6%、二酸化炭素5.7%、エチレンジクロリド2.2 ppm、残余 (メタン、窒素、アルゴン、エタン)

【0060】

【表 1】

使用触媒	選択率 (%)	反応温度 (℃)
a	8 1 . 2	2 3 4
b	8 1 . 4	2 3 3
c	8 1 . 2	2 3 4
d	8 1 . 4	2 3 2
c	7 9 . 5	2 4 6
f	7 9 . 3	2 4 8
g	7 9 . 5	2 5 0

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特定の組成で、かつ特異な酸点を発現する触媒担体ならびにその製法、当該担体を用いてなる、優れた触媒性能を有する酸化エチレン製造用触媒、およびこの触媒を用いた酸化エチレンの製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミナ、シリカ、チタニアの合計含有量がそれぞれ Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 の酸化物換算で少なくとも 99 重量%であり、 $\text{pKa} + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈する担体に、銀成分と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる元素の少なくとも 1 種以上の化合物を担持してなる酸化エチレン製造用触媒を用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日	1991年 6月11日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名	株式会社日本触媒